

Polyolefin used as additive for fuel and lubricant - obtained by catalytically dimerising simple unsaturated olefin oligomers

Patent Number : DE19645430

International patents classification : C08F-008/30 C08F-010/00 C10M-133/52 C08F-004/14 C08F-008/10 C10L-001/18 C10L-001/22 C10M-129/06 C10M-129/16 C10M-129/24 C10M-129/68 C10M-133/06 C10M-133/38 C10M-143/00

C10M-149/02 C10N-040:25 • Abstract :

DE19645430 A Polyolefin obtained by catalytically dimerising simple unsaturated olefin oligomers has a number average mol.wt. of 400-1500 Daltons and a dispersibility Mw/Mn less than 1.2 and is ethylenically unsaturated. Production of the polyolefin is also claimed and comprises dimerising simple unsaturated olefin oligomers with a dispersibility Mw/Mn of less than 1.4 in the presence of acid catalyst and removing the catalyst at the end of the reaction. Further claimed is a functionalised polyolefin obtained from the above polyolefin.

USE - The polyolefin is used as a fuel additive and a lubricant additive (claimed). (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE19645430 A1 19980507 DW1998-24 C08F-010/00 18p * AP: 1996DE-1045430 19961104

WO9820053

A1 19980514 DW1998-25 C08F-008/30 Ger AP: 1997WO-EP06068 19971103

DSNW: AL AU BG BR BY CA CN CZ GE HU IL JP KR KZ LT LV MX NO NZ PL RO RU SG SI SK TR UA

US DSRW: AT BE CH DE DK EA ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

AU9870018 A 19980529 DW1998-41 C08F-008/30 FD: Based on WO9820053 AP: 1998AU-0070018 19971103

NO9902141 A 19990504 DW1999-33 C08F-010/00 AP: 1997WO-EP06068 19971103; 1999NO-0002141 19990503

EP-935620 A1 19990818 DW1999-37 C08F-008/30 Ger FD: Based on WO9820053 AP: 1997EP-0948870 19971103; 1997WO-EP06068 19971103 DSR: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV NL PT SE

CZ9901533 A3 19990915 DW1999-45 C08F-008/30 FD: Based on WO9820053 AP: 1997WO-EP06068 19971103; 1999CZ-0001533 19971103

BR9712737 A 19991019 DW2000-08 C08F-008/30 FD: Based on WO9820053 AP: 1997BR-0012737 19971103; 1997WO-EP06068 19971103

SK9900563 A3 20000214 DW2000-20 C08F-008/30 AP: 1997WO-EP06068 19971103; 1999SK-0000563 19971103

HU9904283 A2 20000428 DW2000-30 C08F-008/30 FD: Based on WO9820053 AP: 1997WO-EP06068 19971103; 1999HU-0004283 19971103

US6133209 A 20001017 DW2000-54 C10M-133/52 FD: Based on WO9820053 AP: 1997WO-EP06068 19971103; 1999US-0297633 19990727

MX9904112 A1 19990801 DW2000-63 C08F-008/30 AP: 1999MX-0004112 19990503

NZ-335418 A 20001222 DW2001-04 C08F-008/30 FD: Based on WO9820053 AP: 1997NZ-0335418 19971103; 1997WO-EP06068 19971103

JP2001503464 W 20010313 DW2001-17 C08F-008/30 48p FD: Based on WO9820053 AP: 1997WO-EP06068 19971103; 1998JP-0521042 19971103

KR2000053025 A 20000825 DW2001-21 C08F-008/30 FD: Based on WO9820053 AP: 1997WO-EP06068 19971103; 1999KR-0703913 19990503

EP-935620 B1 20010523 DW2001-30 C08F-008/30 Ger FD: Based on WO9820053 AP: 1997EP-0948870 19971103; 1997WO-EP06068 19971103 DSR: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV NL PT SE

DE59703618 G 20010628 DW2001-38 C08F-008/30 FD: Based on EP-935620; Based on WO9820053 AP: 1997DE-5003618 19971103; 1997EP-0948870 19971103; 1997WO-EP06068 19971103

ES2158601 T3 20010901 DW2001-61 C08F-008/30 FD: Based on EP-935620 AP: 1997EP-0948870 19971103

AU-747797 B 20020523 DW2002-45 C08F-008/30 FD: Previous Publ. AU9870018; Based on WO9820053 AP: 1998AU-0070018 19971103

MX-204475 B 20011001 DW2002-46 C08F-008/30 AP: 1999MX-0004112 19990503

IL-129532 A 20030917 DW2003-67 C08F-008/30 FD: Based on WO9820053 AP: 1997IL-0129532 19971103

HU-223265 B1 20040428 DW2004-35 C08F-008/30 FD: Based on WO9820053 AP: 1997WO-EP06068 19971103; 1999HU-0004283 19971103

Priority n° : 1996DE-1045430 19961104

Covered countries : 47

Publications count : 21

• Accession codes :

Accession N° : 1998-262398 [24]

Sec. Acc. n° CPI : C1998-081536

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A02-A A04-G01A A10-

B08 A12-T03A A12-W02 H06-D H07-G

Derwent Classes : A17 A95 H06 H07

• Update codes :

Basic update code : 1998-24

Equiv. update code : 1998-25; 1998-41; 1999-33; 1999-37;

1999-45; 2000-08; 2000-20; 2000-30; 2000-54; 2000-63; 2001-

04; 2001-17; 2001-21; 2001-30; 2001-38; 2001-61; 2002-45;

2002-46; 2003-67; 2004-35

Others :

Image Copyright

Thomson Derwent

API Access. Nbr

API 9823251

UE4

2001-04; 2001-06; 2001-07; 2001-10; 2002-07; 2003-10; 2004-06

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 8/30, C10L 1/22, C10M 133/52		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/20053
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Mai 1998 (14.05.98)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06068</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 3. November 1997 (03.11.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 45 430.1 4. November 1996 (04.11.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): RATH, Hans, Peter [DE/DE]; Friedhofstrasse 7, D-67269 Grünstadt (DE). TRÖTSCH-SCHALLER, Irene [DE/DE]; Rottwegshohl 11, D-67281 Bissersheim (DE). POSSELT, Dietmar [DE/DE]; Ziegelhäuser Landstrasse 7, D-69120 Heidelberg (DE). GEISSLER, Bernhard [DE/DE]; Oberer Waldweg 18a, D-67281 Kirchheim (DE). MELDER, Johann-Peter [DE/DE]; Jahnstrasse 35, D-67141 Neuhofen (DE). RÖSCH, Joachim [DE/DE]; Nobelstrasse 16, D-67069 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(74) Anwalt: REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER; Ludwigsplatz 4, D-67059 Ludwigshafen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: POLYOLEFINS AND THEIR FUNCTIONALIZED DERIVATIVES</p> <p>(54) Bezeichnung: POLYOLEFINE UND DEREN FUNKTIONALISIERTE DERIVATE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The present invention relates to at least simply unsaturated polyolefins with a number mean molecular weight in the range of 400 to 1,500 dalton and a dispersibility of $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1,2$, obtained through catalytic dimerization from at least simply unsaturated olefin-oligomers, as well as to the method for their production. The present invention further relates to derivatives of these polyolefins which can be obtained by functionalizing at least a double link of the polyolefin. The invention also relates to the use of polyolefins and/or functionalization products as additives for fuels or lubricants.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft wenigstens einfach ungesättigte Polyolefine mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht im Bereich von 400 bis 1500 Dalton und einer Dispersivität von $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1,2$, erhalten durch katalytische Dimerisation von wenigstens einfach ungesättigten Olefin-Oligomeren, sowie das Verfahren ihrer Herstellung. Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Derivate der Polyolefine, die durch Funktionalisierung wenigstens einer Doppelbindung des Polyolefins erhältlich sind. Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung der Polyolefine und/oder ihrer Funktionalisierungsprodukte als Kraft- oder Schmierstoffadditive.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Polyolefine und deren funktionalisierte Derivate**Beschreibung****5**

Die vorliegende Erfindung betrifft monoethylenisch ungesättigte Polyolefine und deren funktionalisierte Derivate sowie deren Verwendung als Kraft- und Schmierstoffadditive oder als Additivkonzentrate.

10

Vergaser und Einlaßsysteme von Ottomotoren, aber auch Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung in Otto- und Dieselmotoren werden in zunehmendem Maße durch Verunreinigungen belastet. Die Verunreinigungen werden verursacht durch Staubteilchen aus der 15 vom Motor angesaugten Luft, heiße Abgase aus dem Brennraum, die in den Vergaser geleiteten Entlüftungsgase aus dem Kurbelwellengehäuse sowie Hochsieder- und Stabilisatoren aus den Kraftstoffen.

20 Diese Rückstände verschieben das Luft-Kraftstoffverhältnis beim Kaltstart, im Leerlauf und im unteren Teillastbereich, so daß das Gemisch sich schlecht einstellen läßt und die Verbrennung unvollständiger wird. Als Folge davon erhöht sich der Anteil unverbrannter oder teilverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas und der 25 Benzinverbrauch steigt.

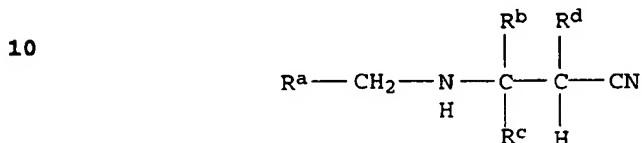
Es ist bekannt, daß zur Vermeidung dieser Nachteile Kraftstoffadditive zur Reinhaltung von Ventilen und Vergaser- bzw. Einspritzsystemen verwendet werden (vgl. z.B.: M. Rossenbeck in 30 Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, Hrsg. J. Falbe, U. Hasserodt, S. 223, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978). Je nach Wirkungsweise und bevorzugtem Wirkort solcher Detergens-Additive unterscheidet man heute zwei Generationen. Die erste Additiv-Generation konnte nur die Bildung von Ablagerungen im Ansaug-35 system verhindern, nicht aber bereits vorhandene Ablagerungen wieder entfernen. Die Additive der zweiten Generation können dagegen Ablagerungen verhindern und beseitigen (keep-clean- und clean-up-Effekt). Dies wird insbesondere durch deren hervorragende Thermostabilität an Zonen höherer Temperatur, wie insbesondere an den Einlaßventilen, ermöglicht.

Das molekulare Bauprinzip dieser als Detergenzien wirkenden Additive der zweiten Generation beruht auf der Verknüpfung polarer Strukturen mit meist höhermolekularen, unpolaren oder oleophilen 45 Resten. Es hat sich jedoch auch gezeigt, daß Polyolefine selber,

2

sofern sie geeignete Molekulargewichte aufweisen, für diese Zwecke geeignet sind.

Typische Vertreter funktionalisierter Polyolefine sind die Poly-
5 alkylenamine (siehe z.B. EP-A 244 616, EP-A 476 485, EP 539 821, WO 92/12221, WO 92/14806, WO 94/24231 oder DE-PS 3611230). Ebenfalls geeignet sind Derivate dieser Amine, wie beispielsweise die β-Aminonitrile der allgemeinen Formel



15 worin R^a einen aliphatischen, Alkyl-Seitengruppen aufweisenden Kohlenwasserstoffrest mit einem Molekulargewicht \bar{M}_N (Zahlenmittel) von 250 bis 5000 darstellt und R^b , R^c und R^d unabhängig voneinander Wasserstoff oder/ einen $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ -Alkylrest oder R^b oder R^d einen Phenylrest bedeuten. Derartige Verbindungen sind z.B. in der EP-
20 A 568 873 beschrieben sind.

Ebenfalls geeignet sind Hydroxyl-funktionalisierte Polyolefine (siehe z.B. EP-A 277 345 und dort zitierte Literatur) sowie deren Derivate, die durch Funktionalisierung der OH-Gruppe zugänglich
25 sind.

Eine weitere Additivklasse stellen die mit einem Polyalkylrest substituierten Bernsteinsäureanhydride bzw. deren Derivate dar (siehe z.B. DE-A 27 02 604).

30 Sämtliche genannten Derivate werden durch Funktionalisierung von Polyolefinen gewonnen, die noch eine reaktive Doppelbindung enthalten. Hierbei hat sich gezeigt, daß Polyolefine mit Molekulargewichten unterhalb 400 Dalton sowie deren funktionalisierte
35 Derivate nur geringe Reinigungseffekte zeigen, wohingegen Polyolefine mit Molmassen oberhalb 1500 Dalton und deren Derivate zum Ventilsticken neigen. Eine enge Molekulargewichtsverteilung der Polyolefine, charakterisiert durch eine Dispersizität $\bar{M}_w/\bar{M}_N < 2$ (Verhältnis von gewichtsmittlerem Molekulargewicht \bar{M}_w zu zahlem-
40 mittlerem Molekulargewicht \bar{M}_N), ist von Vorteil, da bei einer kleinen Dispersizität der höhermolekulare Bereich nicht so ausgeprägt ist.

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, daß monoethylenisch unge-
45 sättigte Polyolefine mit Molekulargewichten von 400 bis 1500 Dalton und einer Dispersizität bis zu einer Untergrenze von 1,4 durch kationische Polymerisation hergestellt werden können. Noch

engere Molekulargewichtsverteilungen (\bar{M}_w/\bar{M}_n : 1,2-1,4) lassen sich durch anionische Polymerisation und lebende kationische Polymerisation erreichen. Polyolefine mit einer engeren Molekulargewichtsverteilung $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1,2$ sind im Prinzip durch Destillationsverfahren zugänglich, jedoch lassen sich auf diesem Wege nur Verbindungen mit einem Molekulargewicht < 400 Dalton (C₂₈) gewinnen. Monoethylenisch ungesättigte Polyolefine mit Molmassen oberhalb 400 Dalton und einer Dispersizität $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1,2$ sind bislang nicht bekannt. Selbiges gilt somit für die aus ihnen erhältlichen funktionalisierten Polyolefine.

So beschreibt die US-A 5286823 monoethylenisch ungesättigte Polyisobutene mit Molmassen im Bereich von 500 bis 5000 Dalton bei einer Dispersizität $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 2$. In den Beispielen wird eine Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht $\bar{M}_n = 840$ Dalton mit $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,3$ offenbart.

Die US-A 5,068,490 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobutene mit wenigstens 80 Mol-% Vinylidendoppelbindungen. Die erhaltenen Polyisobutene weisen zahlenmittlere Molekulargewichte im Bereich von 240 bis 2800 bei Dispersizitäten \bar{M}_w/\bar{M}_n im Bereich von 1,26 bis 2,29 auf.

Die EP-A 490 454 beschreibt Propylen-Oligomere mit zahlenmittleren Molekulargewichten im Bereich von 700 bis 5000 Dalton und Dispersizitäten \bar{M}_w/\bar{M}_n im Bereich von 1,5 bis 4,0.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, monoethylenisch ungesättigte Polyolefine bereitzustellen, die Molekulargewichte im Bereich von 400 bis 1500 Dalton bei einer Dispersizität $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1,2$ aufweisen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß monoethylenisch ungesättigte Polyolefine mit einer Dispersizität $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1,2$ durch sauer katalysierte Dimerisierung von monoethylenisch ungesättigten Oligoolefinen mit einer Dispersizität $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1,4$ erhältlich sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Polyolefine, erhalten durch katalytische Dimerisation von wenigstens einfach ungesättigten Olefin-Oligomeren, wobei das Polyolefin ein zahlenmittleres Molekulargewicht \bar{M}_n im Bereich von 400 bis 1500 Dalton und eine Dispersizität $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1,2$ aufweist und wenigstens einfach ethylenisch ungesättigt ist. Erfindungsgemäß bevorzugt sind Polyolefine, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht \bar{M}_n im Bereich von 400 bis 800 Dalton aufweisen. Derartige Polyolefine werden

durch Dimerisation von Olefin-Oligomeren mit zahlenmittleren Molekulargewichten im Bereich von 200 bis 400 Dalton erhalten.

Um bei den erfindungsgemäßen Polyolefinen eine Dispersizität \bar{M}_w/\bar{M}_N 5 $< 1,2$ zu erreichen, ist es erforderlich, daß die kürzerkettigen Oligomere eine Dispersizität $\bar{M}_w/\bar{M}_N < 1,4$, vorzugsweise $\bar{M}_w/\bar{M}_N < 1,2$ aufweisen. Werden kürzerkettige Olefin-Oligomere mit einer Dispersizität $\bar{M}_w/\bar{M}_N < 1,2$ verwendet, sind Polyolefine mit einem $\bar{M}_w/\bar{M}_N < 1,1$ zugänglich, die erfindungsgemäß bevorzugt sind. Um die 10 Dimerisierungsreaktion besser zu steuern, werden solche kurzkettigen Oligomere bevorzugt, worin wenigstens 50% der Doppelbindungen terminale Doppelbindungen, d.h. Vinyl- oder Vinylidendoppelbindungen sind. Besonders bevorzugt werden Oligomere mit wenigstens 60% Vinylidendoppelbindungen oder wenigstens 80% Vinyldoppelbindungen. Vorzugsweise weisen die Olefin-Oligomere nur eine 15 Doppelbindung auf.

Kürzerkettige Oligomere fallen in der Regel als flüchtige Komponenten bei der Homo- oder Copolymerisation von Olefinen, vorzugsweise 20 C_2-C_{10} -Olefinen, insbesondere C_2-C_6 -Olefinen an. Sie werden in der Regel durch Abdestillieren aus dem Polymerisationsprodukten erhalten. Oligomere mit dem gewünschten hohen Gehalt an terminalen Vinyl- oder Vinylideneinheiten werden beispielsweise aus den durch kationische Polymerisation, vorzugsweise unter Verwendung von BF_3 -haltigen Katalysatoren (vgl. DE-2702604, US-A 5,068,490, US-A 5,286,823 oder WO 85/01942), oder aus den durch metallocenkatalysierte Polymerisation hergestellten Polymerisaten gewonnen. Beispiele für derartige Polymerisationsverfahren finden sich z.B. in der DE-OS 4205932 (vinylidengruppenhaltige Polymere) oder in der EP-A 268 214 (vinylterminierte Polymere). Auf die Offenbarung der zur Polymerisation genannten Literaturstellen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Bei den für die Dimerisierung geeigneten Katalysatoren handelt es 35 sich in der Regel um Lewis-saure Verbindungen, wie Borhalogenide, z.B. BCl_3 oder BF_3 , Aluminiumhalogenide, wie $AlCl_3$ oder Aluminiumalkylhalogenide, z.B. Alkylaluminiumdichloride, wie Ethylaluminiumdichlorid. Ebenfalls ist Fluorwasserstoff als saurer Katalysator geeignet. Die genannten Katalysatoren können alleine oder 40 in Kombination miteinander oder in Kombination mit sogenannten Komplexbildnern wie Fluorwasserstoff, sauren Ionenaustauschern, Kieselgel, Carbonsäuren und gegebenenfalls auch anorganischen Säuren verwendet werden. Bevorzugt wird Bortrifluorid alleine oder in Kombination mit einer sauerstoffhaltigen Verbindung als 45 saurer Katalysator eingesetzt.

Als sauerstoffhaltige Verbindungen kommen z.B. Wasser, C₁-C₁₀-Alkohole, C₂-C₁₀-Diole, C₁-C₂₀-Carbonsäuren, C₄-C₁₂-Carbonsäureanhydride sowie C₂-C₂₀-Dialkylether in Frage. Bevorzugt werden erfindungsgemäß Komplexbildner aus der Klasse der C₁-C₂₀-Alkohole oder
5 Wasser, insbesondere C₁-C₄-Alkohole und ganz besonders bevorzugt einwertige, sekundäre C₃-C₂₀-Alkohole, wie sie in der EP-A 628 575 beschrieben sind. Ganz besonders bevorzugt wird Bortrifluorid zusammen mit Isopropanol und/oder 2-Butanol verwendet. Das Molverhältnis BF₃:sauerstoffhaltige Verbindung hängt naturgemäß von der
10 Komplexbindungsstärke der sauerstoffhaltigen Verbindung ab und kann vom Fachmann auf einfache Weise ermittelt werden. Bei Verwendung von Alkoholen liegt es im Bereich von 1:2 bis 2:1, vorzugsweise 1:2 bis 1:1 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1:1,7 bis 1:1,1. Bevorzugt werden Katalysatoren, in denen die
15 Komplexe durch Adsorption an Feststoffen wie Kieselgel oder Molsieb heterogenisiert sind.

Die Durchführung der Dimerisierung kann auf übliche Weise in Batch-Fahrweise oder nach einem kontinuierlichen Verfahren erfolgen. Geht man nach der Batch-Fahrweise vor, gibt man in der Regel den Katalysator zu dem gegebenenfalls mit einem inerten Lösungsmittel verdünnten Oligomer. Geeignete Lösungsmittel sind insbesondere Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise solche, die sich leicht destillativ entfernen lassen, beispielsweise Butan, Pentan,
25 Cyclopentan, Hexan oder Isooctan. Verwendet man komplexe Katalysatoren, so können diese in Form ihres Komplexes oder in freier Form zu dem im Reaktionsmedium vorgelegten Komplexbildner zugegeben werden.

30 Die Reaktionstemperatur hängt naturgemäß vom jeweiligen Katalysator bzw. Katalysatorsystem ab. Sie liegt jedoch in der Regel im Bereich von -100°C bis +40°C, vorzugsweise im Bereich von -100°C bis 0°C. Bei Verwendung von BF₃-haltigen Katalysatorsystemen erfolgt die Umsetzung bei Temperaturen unterhalb 0°C, vorzugsweise
35 unterhalb -20°C und besonders bevorzugt unterhalb -25°C. Die Reaktionsdauer liegt abhängig vom jeweils verwendeten Katalysator vorzugsweise im Bereich von 30 min bis 5 Stunden.

Vorzugsweise wird die Dimerisierung unter isothermen Bedingungen
40 durchgeführt. Da sie exotherm verläuft, muß dann die Dimerisierungswärme abgeführt werden. Dies geschieht beispielsweise mit Hilfe einer Kühlvorrichtung, die mit flüssigem Ammoniak als Kühlmittel betrieben werden kann.

45 Die Aufarbeitung der Reaktion erfolgt zweckmäßigerweise durch Desaktivierung des Dimerisierungskatalysators, beispielsweise mittels Wasser, Alkoholen, Acetonitril, Ammoniak oder wässrigen

Lösungen von Mineralbasen, wie Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Hydroxidlösungen, Lösungen von Carbonaten dieser Metalle und ähnliche. Anschließend wird in der Regel mit Wasser nachgewaschen.

Nach Entfernen des Wassers werden gegebenenfalls noch flüchtige 5 Bestandteile abdestilliert. Heterogenisierte Katalysatoren können abfiltriert und wiederverwendet werden. Etwaige Katalysator-Reste werden durch Waschen (s.o.) entfernt.

Die erhaltenen Dimerisierungsprodukte weisen zahlenmittlere Molekulargewichte im Bereich von 400 bis 1500 Dalton auf bei einer 10 Dispersizität im Bereich von 1,0 bis 1,2. Bei Verwendung von Oligomeren mit zahlenmittleren Molekulargewichten \bar{M}_N im Bereich von 200 bis 400 Dalton und einer Dispersizität $\bar{M}_W/\bar{M}_N < 1,2$ sind Oligomere mit Molmassen bis 800 Dalton bei einer Dispersizität 15 $\bar{M}_W/\bar{M}_N < 1,1$ zugänglich. Derartige Oligomere sind für die Herstellung von Kraftstoffadditiven besonders geeignet.

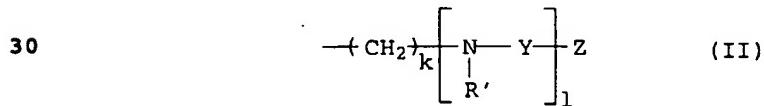
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind außerdem funktionalisierte Polyolefine, erhältlich durch Funktionalisierung der erfindungsgemäßen Polyolefine, wobei das funktionalisierte Polyolefin folgende allgemeine Formel I besitzt:



25 worin

R für den Polyolefinrest steht, i für eine ganze Zahl von 1 bis 4 und wenn i = 1,

X für eine funktionelle Gruppe der allgemeinen Formel (II)

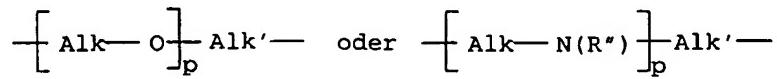


steht, worin

k und l unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten,

35 R' für Wasserstoff, Alkyl, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder eine Gruppe -Y-Z steht,

-Y- eine Gruppe



40

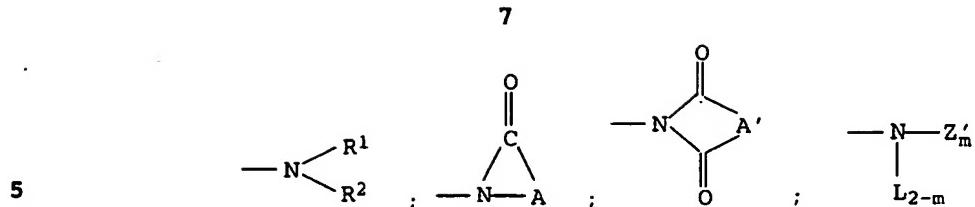
bedeutet, worin

Alk und Alk' gleich oder verschieden sind und für C₂-C₄-Alkylen stehen,

p für eine ganze Zahl von 0 bis 10 und

45 R'' für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl steht, und

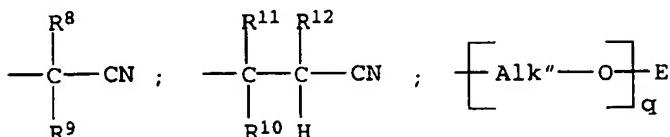
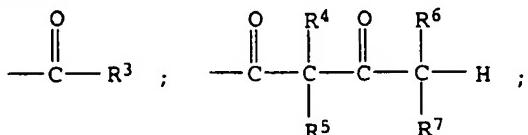
Z ausgewählt ist unter



worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Hydroxyalkyl, Aryl oder Aralkyl steht und sofern $l = 0$ auch für R und $-CH_2-R$ stehen kann, wobei R die oben angegebene Bedeutung besitzt, oder R^1 und R^2 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom, ausgewählt unter Sauerstoff und Stickstoff, enthält.

20 A für C₃-C₅-Alkylen steht, das gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, oder Heteroaralkyl substituiert ist,
 A' für C₂-C₄-Alkylen, C₂-C₄-Alkenylen, die beide gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl oder Heteroaralkyl substituiert sind oder o-Arylen steht,
 m gleich 1 oder 2 ist,
 L für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Heteroaryl oder Heteroaralkyl steht, und
 Z' ausgewählt ist unter

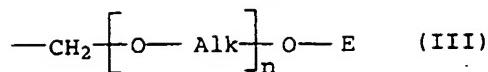


worin

R³-R¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl oder Heteroaralkyl stehen, q für eine Zahl von 1 bis 50 steht und Alk" für C₂-C₄-Alkylen, das gegebenenfalls hydroxysubstituiert ist, und E für Wasserstoff oder ein Esteräquivalent einer aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäure steht;

oder X für eine funktionelle Gruppe der allgemeinen Formel (III)

8



steht, worin

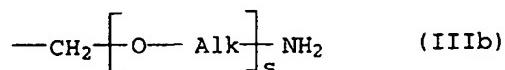
5 n eine ganze Zahl von 0 bis 50 ist,

Alk eine C₂-C₄-Alkyleneinheit bedeutet und

E eine der obengenannten Bedeutungen besitzt;

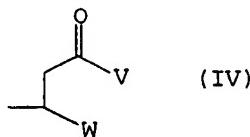
oder X für eine funktionelle Gruppe der allgemeinen Formel (IIIb)

10

steht, worin Alk die zuvor genannte Bedeutung besitzt und s für
15 eine Zahl von 1 bis 50 steht,

oder X für eine funktionelle Gruppe der allgemeinen Formel (IV)

20



steht, worin

V für Alkyl, Aryl, Aralkyl, -O-R¹³ oder -NR¹⁴R¹⁵ steht und R¹³25 bis R¹⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, das gegebenenfalls auch durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen ist und/oder auch NH₂- oder OH-Gruppen aufweisen kann, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Heteroaryl oder Heteroaralkyl bedeuten können,

30 W für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Heteroaryl oder Heteroaralkyl, Alkylcarbonyl, Alkyloxycarbonyl, oder Alkylaminocarbonyl stehen kann oder V und W gemeinsam mit der Carbonylfunktion an V eine Gruppe

35



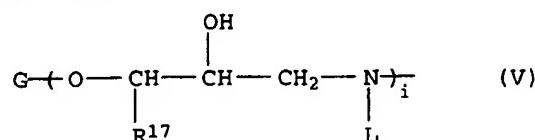
bilden, worin

U für Sauerstoff oder NR¹⁶ steht, wobei R¹⁶ die für R¹³-R¹⁵ angegebenen Bedeutungen aufweisen kann;

40

oder wenn i für eine Zahl von 2 bis 4 steht X für eine Gruppe der allgemeinen Formel (V)

45



steht, worin G sich von einem di-, tri- oder tetravalenten aliphatischen Rest ableitet, L die obengenannte Bedeutung besitzt und R¹⁷ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht.

- 5 Im folgenden versteht man unter Alkyl lineare oder verzweigte, gesättigte Kohlenstoffketten mit vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. Beispielsweise können folgende Reste genannt werden: Niedrigalkylreste, d.h. C₁-C₆-Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, s-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, 10 s-Pentyl, i-Pentyl, n-Hexyl, 1-, 2- oder 3-Methylpentyl; längerkettige Alkylreste, wie Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl und Decyl.

Unter Alkoxy bzw. Alkyloxy versteht man Alkylgruppen, die über 15 ein Sauerstoffatom gebunden sind. Entsprechend stehen Alkylamino bzw. Alkylcarbonyl für Alkylgruppen, die über ein Stickstoffatom oder eine Carbonylfunktion gebunden sind.

Unter Aminoalkyl oder Hydroxyalkyl versteht man Alkylgruppen wie 20 oben definiert, die eine Aminogruppe oder Hydroxygruppe, vorzugsweise an einem terminalen Kohlenstoffatom aufweisen.

Mit Cycloalkyl sind vorzugsweise C₃-C₈-Cycloalkylreste gemeint, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl, die gegebenenfalls mit 25 C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sind. Mit Alkylen sind vorzugsweise 1,2-, 1,3- oder 1,4-Alkyleneinheiten gemeint, z.B. 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,2-Butylen, 1,3-Propylen, 1,4-Propylen, 1-Methylpropylen, 1,2-Pentylen oder 1,2-Hexylen.

30 Unter Aryl ist vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl zu verstehen, das gegebenenfalls 1, 2, 3 oder 4 Substituenten trägt.

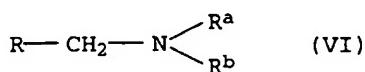
Bei den Heteroarylgruppen handelt es sich vorzugsweise um 5- oder 6-gliedrige aromatische Ringsysteme, die 1 bis 4 Heteroatome, 35 ausgewählt unter O, S und N, enthalten wie z.B. Furyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Oxydiazolyl, Tetraazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Pyrazinyl, Pyradizinyl, Triazinyl, Tetrazinyl und dergleichen.

40 Unter Aralkyl sind Arylgruppen zu verstehen, die über eine C₁-C₆-Alkyleneinheit gebunden sind, z.B. Benzyl oder Phenethyl. Selbiges gilt für Heteroaralkyl. Geeignete Substituenten sind C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkyloxy, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkanoyl bzw. Alkylcarbonyl, wie z.B. Acetyl und Propionyl, sowie Hydroxy, das 45 gegebenenfalls auch ethoxyliert sein kann, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, Nitro, Carboxyl und Amino.

10

Funktionalisierte Polyolefine der allgemeinen Formel (I), worin X für einen allgemeinen Rest der Formel (II) mit k = 1 steht, sind durch Hydroformylierung der monoethylenisch ungesättigten Homo- und Copolymeren und nachfolgende reduktive Aminierung der durch 5 die Hydroformylierung erhaltenen Aldehydfunktion, d.h. durch Umsetzung mit Ammoniak, einem primären oder einem sekundären Amin in Gegenwart von Wasserstoff und einem Hydrierkatalysator, zugänglich. Hierbei werden Verbindungen der allgemeinen Formel (VI)

10



erhalten, worin R^a und R^b unabhängig voneinander für Wasserstoff, 15 Alkyl, das gegebenenfalls durch ein oder mehrere nicht miteinander benachbarten Aminogruppen oder Sauerstoffatomen unterbrochen ist, Cycloalkyl, das gegebenenfalls auch Heteroatome wie N oder O im Ring aufweisen kann, Aryl, Aralkyl, Heteroaryl, Heteroaralkyl oder CH₂-R steht, wobei R sich von besagtem Polyolefin ableitet.

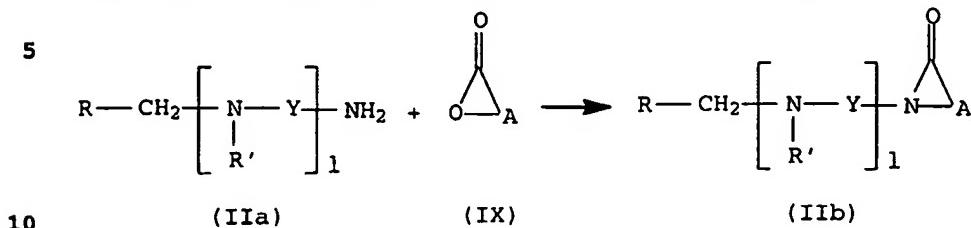
20

Geeignete Amine umfassen neben Ammoniak Mono- und Di-C₁-C₁₀-alkylamine wie Mono- und Dimethylamin, Mono- und Diethylamin, Mono- und Di-n-propylamin, Mono- und Di-n-butylamin, Mono- und Di-sek-butylamin, Mono- und Di-n-pentylamin, Mono- und Di-2-pentylamin, 25 Mono- und Di-n-hexylamin etc. Als Amine kommen weiterhin Diamine, wie Ethylendiamin, Propylen-1,2-diamin, Propylen-1,3-diamin, Butylendiamine sowie die Mono-, Di- und Trialkylderivate dieser Amine in Frage. Ebenso können Polyalkylenpolyamine verwendet werden, deren Alkylenreste 2 bis 6 C-Atome aufweisen, wie Diethylen-30 triamin, Triethylentetramin und Tetraethylenpentamin. Ebenfalls geeignet sind Mono- oder Dialkylamine, in denen die Alkylreste gegebenenfalls durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sind und die gegebenenfalls auch Hydroxygruppen aufweisen können. Hierzu zählen z.B. 4,7-Dioxadecan-1,10-35 diamin, Ethanolamin, 3-Aminopropanol, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol und N-(2-Aminoethyl)ethanolamin. Ferner können auch cyclische Amine wie Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin oder Morpholin sowie substituierte Derivate davon, wie N-Amino-C₁-C₆-alkylpiperazine, verwendet werden. Weiterhin können auch Aryl-, Aralkyl-, Hetero-40 aryl- oder Heteroaralkylamine verwendet werden. Derartige Herstellungsverfahren sind dem Fachmann bekannt und z.B. in der EP-A 244 616, DE-A 3611230 oder WO 94/24231 beschrieben.

Enthalten die Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) noch primäre oder sekundäre Aminofunktionen, so können diese nach den üblichen Methoden der organischen Chemie weiter derivatisiert werden. Handelt es sich beispielsweise um Verbindungen mit primä-

11

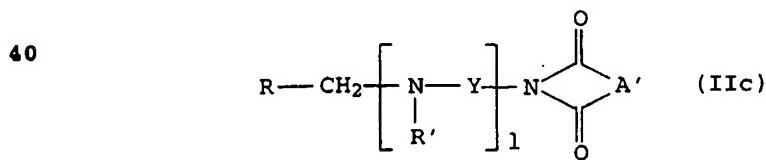
ren Aminofunktionen (Verbindung (IIa)), so können diese mit Lactonen der allgemeinen Formel (IX) umgesetzt werden, wobei Verbindungen der allgemeinen Formel (IIb) erhalten werden.



In Formel (IX) und (IIb) steht A für C₃-C₅-Alkylen, das gegebenenfalls 1 bis 5 Substituenten aufweisen kann. R, R', Y und l weisen dabei die obengenannten Bedeutungen auf.

15 Derartige Lactone sind bekannt und können beispielsweise ausgehend von cyclischen Ketonen durch Bayer-Villiger-Oxidation hergestellt werden. Vorzugsweise verwendet man γ -, δ - oder ϵ -Lactone, wie z.B. γ -Butyrolacton, γ - oder δ -Valerolacton oder ϵ -Caprolacton
20 sowie die ein- oder mehrfach substituierten Analoga davon. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise so, daß man das aminofunktionalisierte Polyolefin der Formel (IIa) in Substanz oder in einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise Tetrahydrofuran oder in einem anderen inerten Lösungsmittel, in herkömmlicher Weise bei
25 erhöhter Temperatur, z.B. im Bereich von 200 bis 320°C und erhöhtem Druck, wie z.B. 50 bis 300 bar mit dem Lacton (IX) umsetzt, und das gebildete Produkt unter Abtrennung des bei der Reaktion gebildeten Wassers und gegebenenfalls des nicht umgesetzten Lactons gewinnt. Werden Gemische von Lactonen der allgemeinen Formel (IX) eingesetzt, so können die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (IIb) gleichzeitig verschiedene cyclische Endgruppen enthalten.

Auf ähnliche Weise kann die Herstellung der cyclischen Imide mit
 35 der allgemeinen Formel (IIc) erfolgen. Derartige Umsetzungen sind
 dem Fachmann im Prinzip bekannt und beispielsweise in J. March
 (Advanced Organic Chemistry 3rd. ed., J. Wiley, New York,
 S. 371 ff und dort zitierte Literatur) beschrieben.

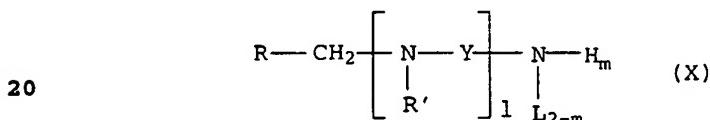
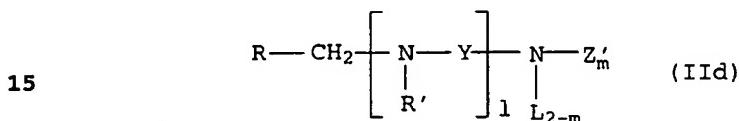


45 Als Ausgangsmaterialien dienen hierbei ebenfalls primäre Amine der allgemeinen Formel (IIa) (s.o.). Diese werden mit geeigneten cyclischen Dicarbonsäureanhydriden oder den Dicarbonsäuren selber

12

umgesetzt. Geeignete Dicarbonsäuren, bzw. Dicarbonsäureanhydride sind Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid oder Phthal-säureanhydrid, sowie deren substituierte Analoga.

- 5 Die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (IIId), worin R, R', Y, l, L, m und Z' die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, erfolgt in der Regel durch Funktionalisierung der primären oder sekundären Aminofunktionen in Verbindungen der allgemeinen Formel (X). Verbindungen (X), die für m = 2 den primären
 10 Aminen (IIa) entsprechen, lassen sich ebenso wie diese durch Hydroformylierung und nachfolgende reduktive Aminierung herstellen (siehe oben).



Verbindungen der allgemeinen Formel (IIId), worin Z' für



- steht und R³ die oben angegebenen Bedeutungen aufweist, können nach den üblichen Methoden der Acylierung von primären oder
 30 sekundären Aminofunktionen hergestellt werden (siehe J. March, Advanced Organic Chemistry, 3rd edition, J. Wiley 1985, S. 370 ff und dort zitierte Literatur). Verbindungen der allgemeinen Formel (IIId), worin Z' für eine Formylgruppe steht (R³ = H), können durch Umsetzung von primären oder sekundären Aminen der allgemei-
 35 nen Formel (X) mit Kohlenmonoxid oder einem Ameisensäurealkyl-ester in Gegenwart von Alkalimetallalkoholaten hergestellt wer-
 den. Vorzugsweise verwendet man Natrium- oder Kaliumalkoholate, insbesondere Alkalimetallmethyle. Ganz besonders bevorzugt ist Natriummethylat.

- 40 Die Umsetzung des Amins der Formel (X) mit Kohlenmonoxid erfolgt vorzugsweise nach Einstellung folgender Parameter:

- Kohlenmonoxid wird in der Reaktion im Überschuß eingesetzt.

45 Dabei wird das Verhältnis von Kohlenmonoxid zum Amin über den Partialdruck des Kohlenmonoxids eingestellt.

13

- Das molare Verhältnis des Amins (X) zum katalytisch aktiven Alkalimetallalkoholat beträgt in Regel etwa 20000:1 bis etwa 1000:1, vorzugsweise etwa 12000:1 bis etwa 5000:1.
- Die Reaktion wird in Gegenwart eines Alkohols durchgeführt.
- 5 Bei diesen Alkoholen handelt es sich in der Regel um primäre aliphatische C₁-C₁₀-Alkohole wie Methanol, Ethanol, i-Propanol, n-Butanol, n-Pentanol und dergleichen, vorzugsweise um Methanol oder Ethanol und insbesondere um Methanol.
- Die Reaktion kann in einem von obigen Alkoholen verschiedenen
- 10 Lösungsmittel ausgeführt werden. Als Lösungsmittel können z.B. genannt werden: Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Cyclohexan, C₅ bis C₂₀-, wie z.B. C₁₀ bis C₁₃-, Kohlenwasserstoffgemische (beispielsweise Mihagol), und dergleichen. Die Menge des Lösungsmittels liegt im allgemeinen bei etwa 10 bis
- 15 90 Gew.-% bezogen auf den Gesamtansatz.
- Die Reaktion wird bei Temperaturen von etwa 10 bis etwa 200°C, vorzugsweise bei etwa 20 bis etwa 100°C durchgeführt. Der Reaktionsdruck beträgt etwa 10 bis etwa 200 bar, vorzugsweise etwa 20 bis etwa 100 bar. Die Reaktionszeiten betragen
- 20 im allgemeinen etwa 0,1 bis 5 Stunden.

Zur Durchführung der Reaktionen werden die Reaktionspartner vermischt und anschließend unter CO-Druck auf die Reaktionstemperatur gebracht. Die Aufarbeitung kann in an sich bekannter Weise durch Abtrennung des Katalysators, Abdestillieren des Lösungsmittels sowie gegebenenfalls chromatographische oder destillative Reinigung des Reaktionsproduktes erfolgen.

Im Falle der Umsetzung des Amins der Formel (X) mit einem Amei-
30 sensäureester gelten vorzugsweise folgende Parameter.

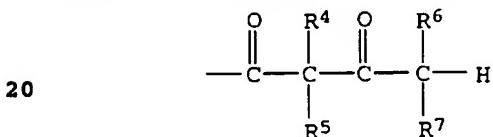
- Als Ameisensäureester werden Ameisensäurealkylester verwendet. Bevorzugt werden C₁-C₆-Alkylester, wie z.B. Ameisensäuremethylester und Ameisensäureethylester verwendet; besonders bevorzugt ist der Ameisensäuremethylester (Methylformiat).
- Das molare Verhältnis von Ameisensäurealkylester, wie z.B. Methylformiat, zum Amin (X) beträgt in der Regel etwa 10 : 1 bis etwa 1 : 1. Vorzugsweise wird der Ester im Überschuß eingesetzt, z.B. in einem Verhältnis von etwa 3:1 bis etwa
- 40 1,3:1.
- Die Reaktion kann in einem Lösungsmittel, wie z.B. in einem der oben genannten Lösungsmittel wie Hexan, Cyclohexan, C₅ bis C₂₀-, wie z.B. C₁₀ bis C₁₃-, Kohlenwasserstoffgemische (beispielsweise Mihagol) und dergleichen, ausgeführt werden.
- 45 Die Menge des Lösungsmittels liegt im allgemeinen bei etwa 10 bis 90 Gew.-% bezogen auf den Gesamtansatz.

14

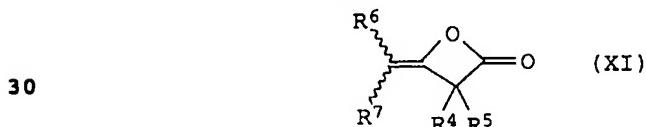
- Die Reaktion wird bei Temperaturen von etwa 10 bis etwa 200°C, vorzugsweise bei etwa 20 bis etwa 100°C durchgeführt. Der Reaktionsdruck ist der Eigendruck der Reaktionsmischung bei der gewählten Temperatur. Sollte ein höherer Druck als 5 der Eigendruck der Mischung erwünscht sein, so kann zusätzlich ein Inertgas, wie z.B. Stickstoff, aufgepreßt werden. Die Reaktionszeiten betragen im allgemeinen etwa 0,1 bis etwa 5 Stunden.

- 10 Zur Durchführung der Reaktionen werden die Reaktionspartner vermischt und anschließend auf die Reaktionstemperatur gebracht. Die Aufarbeitung kann in an sich bekannter Weise durch Abdestillieren der leichtsiedenden Bestandteile sowie gegebenenfalls durch chromatographische oder destillative Reinigung des Reaktionsproduktes 15 erfolgen.

Steht Z' in Formel (IId) für eine Gruppe



worin R⁴-R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, sind die 25 erfindungsgemäß funktionalsierten Polyolefine durch Umsetzung der primären oder sekundären Amine der allgemeinen Formel (X) mit Diketenen der allgemeinen Formel (XI) erhältlich.

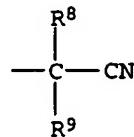


Die Herstellung erfolgt in an sich bekannter Weise, indem man das Amin (X) in Substanz oder in einem inerten Lösungsmittel, unter 35 Kühlung, bei Raumtemperatur oder aber auch bei erhöhter Temperatur - je nach Reaktivität der Reaktionspartner mit dem Diketen (XI) umsetzt. Beispiele für geeignete Lösungsmittel umfassen schwefel- und chlorfreie Lösungsmittel, wie höher siedende Kohlenwasserstoffe, z.B. n-Hexan, n-Octan, n-Decan oder Isododecan, 40 oder dipolar aprotische Lösungsmittel, wie wasserfreies Tetrahydrofuran. Vorzugsweise löst man Verbindung (X) in einem geeigneten Lösungsmittel und gibt das Diketen (XI), gegebenenfalls gelöst in dem gleichen Lösungsmittel, tropfenweise unter Rühren hinzu. Die erhaltenen Reaktionsprodukte können, gegebenenfalls 45 nach Abdestillieren des Lösungsmittels oder Entfernen überflüssiger Reagenzien, ohne weitere Reinigung verwendet werden.

15

Zu den erfindungsgemäßen funktionalisierten Polyolefinen zählen ebenfalls Verbindungen der allgemeinen Formel (IIId), worin Z' für eine Gruppe

5



- 10 steht, und R⁸ und R⁹ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen. Derartige Verbindungen sind durch Funktionalisierung der Aminogruppe in (X) im Sinne einer Cyanmethylierung zugänglich.

Die Cyanmethylierung erfolgt durch Umsetzung eines Polyalkylamins 15 der allgemeinen Formel (X) mit Blausäure oder einem Salz davon und mindestens einem Keton R⁸-C(O)-R⁹, worin R⁸ und R⁹ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen. Die Umsetzung wird in der Regel in Gegenwart eines Phasentransfer-Katalysators durchgeführt.

20 Geeignete Phasentransfer-Katalysatoren umfassen quaternäre Ammonium- und Phosphoniumsalze, wobei jedoch quaternäre Ammoniumsalze bevorzugt sind. Beispiele für geeignete Phasentransfer-Katalysatoren sind Benzyltriethylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Methyltricaprylammoniumchlorid und Methyltributylammoniumchlorid sowie die entsprechenden halogenfreien Formen dieser Verbindungen. Die Umsetzung erfolgt in der Regel bei Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis 100°C, vorzugsweise 40 bis 80°C.

30 Die Umsetzung des Amins (X) erfolgt in Wasser oder polaren organischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen oder cyclischen Ethern, z.B. Tetrahydrofuran, oder Mischungen davon. Vorzugsweise wird das Amin (X) zusammen mit dem Phasentransfer-Katalysator in einem polaren organischen Lösungsmittel, gegebenenfalls zusammen mit 35 Wasser, vorgelegt und hierzu die Blausäure oder eine wäßrige Lösung des geeigneten Alkali- oder Erdalkalimetallcyanids und das Keton oder der Aldehyd, gegebenenfalls als Lösung in einem organischen Lösungsmittel oder Wasser oder Mischungen davon, zuge-tropft. Nach Entfernen des Phasentransfer-Katalysators durch 40 Waschen mit Wasser und Entfernen des Lösungsmittels bleibt das cyanalkylierte Produkt in einer Form zurück, die direkt eingesetzt werden kann.

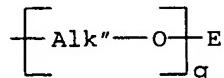
16

Additive der allgemeinen Formel (IIId), worin Z' für

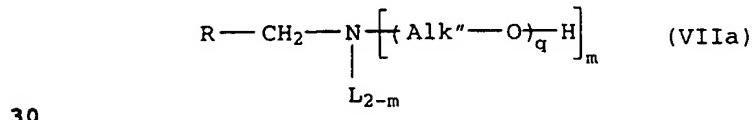


steht, und R¹⁰ bis R¹² die obengenannten Bedeutungen aufweisen,
können nach den in der EP-A 568 873 beschriebenen Verfahren, auf
10 die hier im vollen Umfange Bezug genommen wird, auf dem Wege der
Cyanethylierung, d.h. Umsetzung des primären oder sekundären
Amins (X) mit einem α,β-ungesättigten Nitril, hergestellt werden.

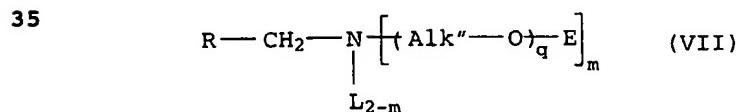
Additive der allgemeinen Formel (IIId), worin Z' für eine Gruppe
15 der allgemeinen Formel



20 steht, Alk'', q und E die obengenannten Bedeutungen besitzen, sind
durch Alkoxylierung von Aminen der allgemeinen Formel X mit Oxi-
ranen, vorzugsweise mit Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid oder
1,2-Butylenoxid zugänglich. Die auf diesem Wege erhältlichen
25 Alkohole der allgemeinen Formel (VIIa)



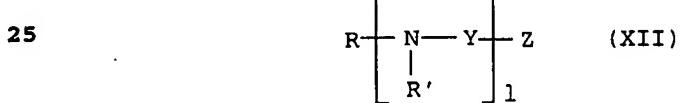
können anschließend mit geeigneten Carbonsäuren oder Carbonsäure-
derivaten zu den Estern der allgemeinen Formel (VII),



40 worin R, Alk'', L, m und q die zuvor genannten Bedeutungen besit-
zen und E für das Esteräquivalent einer aliphatischen, aromati-
schen oder araliphatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäure
steht, verestert werden. Geeignete Veresterungskomponenten sind
Mono- und Dicarbonsäuren sowie ihre Anhydride oder Säurechloride,
45 weiterhin Tri- und Tetracarbonsäuren. Geeignete Carbonsäuren um-
fassen vorzugsweise Essigsäure, Propionsäure, Ethylhexansäure,
Benzoesäure, 2-Phenylessigsäure, Isononansäure, Bernsteinsäure,

Adipinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Iso-phthalsäure, Zitronensäure, Trimellithsäure, Trimesinsäure, Pyromellithsäure oder Butantetracarbonsäure. Die Di- oder Polycarbon-säuren können teilweise oder vollständig mit den Alkoholen (VIIa) verestert werden. Vorzugsweise werden sie jedoch nur teilweise mit den Alkoholen (VIIa) verestert. Die freien Carboxylfunktionen können mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen umgesetzt werden. Die hierbei erhältlichen Ammoniumsalze, Amide, Imide oder Aminocarbonsäuren weisen ebenfalls hervorragende Dispergiereigen-schaften auf und sind somit als Kraft- und Schmierstoffadditive geeignet. Bevorzugt werden Verbindungen der allgemeinen Formel (VII), worin Alk" für 1,2-Ethylen, 1,2- bzw. 1,3-Propylen oder 1,2- bzw. 3,4-Butylen steht, und darunter besonders bevorzugt die Alkohole (VIIa). L steht vorzugsweise für Wasserstoff oder 15 C₁-C₆-Alkyl und m für 1. Besonders bevorzugt werden Verbindungen der allgemeinen Formel (VII) bzw. (VIIa), worin q so gewählt ist, daß ihr zahlenmittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 1000 bis 3000 Dalton liegt. Die Herstellung derartiger Verbindungen kann nach den üblichen Methoden der Alkoxylierung von Polyalke-20 nylaminen erfolgen, wie sie z.B. in der EP-A 244 616 beschrieben sind.

Aminofunktionalisierte Polyolefine der allgemeinen Formel (XII),



worin R, R', Y, Z und l die oben angegebenen Bedeutungen besit-30 zen, und die sich von den auf dem Wege der Hydroformylierung/reduktive Aminierung gewonnenen Aminen der allgemeinen Formel (VI) um eine CH₂-Gruppe unterscheiden, sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Ihre Herstellung kann auf zwei unter-schiedlichen Wegen erfolgen.

35 So ist es bekannt, daß die Doppelbindung ethylenisch ungesättig-ter Polyolefine epoxidiert werden kann. Die so erhältlichen oxy-ranfunktionalisierten Polyolefine lassen sich mit Ammoniak, pri-mären oder sekundären Aminen zu Aminoalkoholen öffnen (vgl. z.B. 40 WO 92/12221, WO 92/14806, EP-A 476 485 sowie EP 539 821). Die auf diesem Wege erhältlichen Aminoalkohole lassen sich katalytisch dehydratisieren. Anschließend wird das gebildete Enamin zum Amin hydriert. Die Umsetzung des Epoxids zum Amin kann in getrennten Stufen erfolgen. Es ist jedoch auch möglich die Umsetzung des 45 Epoxids zum Amin einstufig durchzuführen, indem man das Epoxid mit Ammoniak, einem primären oder einem sekundären Amin in Gegen-

wart von Wasserstoff und einem Katalysator umsetzt, welcher Dehydratisierungs- und zugleich Hydrierungseigenschaften besitzt.

Erfindungsgemäß verwendbare Katalysatoren mit Dehydrierungs- und
5 Hydrierungseigenschaften sind vorzugsweise ausgewählt unter Zeolithen oder porösen Oxiden von Al, Si, Ti, Zr, Mw, Mg und/oder Zn, sauren Ionenaustauschern und Heteropolysäuren, welche jeweils mindestens ein Hydriermetall aufweisen. Als Hydriermetall verwendet man bevorzugt Ni, Co, Cu, Fe, Pd, Pt, Ru, Rh oder Kom-
10 binationen davon.

Erfindungsgemäß geeignete zeolithische Feststoffkatalysatoren sind beispielsweise in der EP-A 539 821 beschrieben, worauf hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird. Zur Optimierung von
15 Selektivität, Umsatz und Standzeiten können die erfundungsgemäß verwendeten Zeolithe in geeigneter Weise mit weiteren Elementen dotiert werden (vgl. EP 539 821). In gleicher Weise kann eine Dotierung der Zeolithe mit oben genannten Hydriermetallen erfolgen. Die Hydriermetalle machen einen Anteil von 1 bis 10 Gew.-%,
20 berechnet als Oxide, am Gesamtgewicht der katalytisch aktiven Masse aus.

Weitere geeignete Katalysatoren mit Dehydratisierungs- und Hydrierungseigenschaften sind vorzugsweise saure Oxide der Elemente Al, Si, Zr, Nb, Mg oder Zn oder Gemische davon, die mit wenigstens einem der oben genannten Hydriermetalle dotiert sind.
25 Das Oxid (berechnet als Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , MgO oder ZnO) ist dabei in einem Anteil von etwa 10 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise etwa 40 bis 70 Gew.-%, in der Katalysatormasse enthalten. Das
30 Hydriermetall (berechnet als NiO , CoO , CuO , Fe_2O_3 , PdO , PtO , RuO_2 oder Rh_2O_3) ist dabei in einem Anteil von etwa 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise etwa 30 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der katalytisch aktiven Masse, enthalten. Außerdem können in den erfundungsgemäß eingesetzten Oxiden geringe Mengen, d.h. etwa 0,1
35 bis 5 Gew.-% (berechnet für die Oxide) weitere Elemente, wie z.B. Mo oder Na enthalten sein, um Katalysatoreigenschaften, wie z.B. Selektivität und Standzeit zu verbessern. Derartige Oxide und ihre Herstellung sind beispielsweise in der EP-A 696 572 beschrieben, worauf hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

40 Die Umsetzung der Epoxide zu den Aminen kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden. Die Temperaturen betragen in beiden Verfahrensvarianten etwa 80 bis 250°C, vorzugsweise etwa 150 bis 210°C. Die Reaktion erfolgt bei Wasserdrukken bis etwa 600 bar, vorzugsweise etwa 80 bis 300 bar.
45 Das Amin wird, bezogen auf das Epoxid, in einem molaren Verhältnis von etwa 1:1 bis etwa 40:1, bevorzugt in einem Überschuß von

etwa 5:1 bis etwa 20:1 eingesetzt. Die Lösung kann sowohl in Substanz aber auch in Gegenwart eines Lösungsmittel (z.B. eines Kohlenwasserstoffs, wie etwa Hexan, oder Tetrahydrofuran) durchgeführt werden.

5

Beispiele für geeignete Amine sind neben Ammoniak, Ethylen-1,2-diamin, Propylen-1,2-diamin, Propylen-1,3-diamin, Butylendiamine, die Monoalkyl-, Dialkyl- und Trialkylderivate dieser Amine, wie z.B. N,N-Dimethylpropylen-1,3-diamin. Ferner können Polyalkylen-
10 polyamine eingesetzt werden, deren Alkylenreste nicht mehr als 6 C-Atome aufweisen, beispielsweise Polyethylenpolyamine, wie Diethylentriamin, Triethylentetramin und Tetraethylpentamin und Polypropylenpolyamine. Ebenfalls geeignet sind Mono- oder Di-alkylamine, in denen die Alkylreste durch ein oder mehrere, nicht
15 benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sind und die gegebenenfalls auch Hydroxygruppen oder weitere Aminogruppen aufweisen können wie 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, Ethanolamin, 3-Aminopropanol, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, N-(2-Aminoethyl)ethanolamin. Weitere Beispiele sind N-Amino-C₁-C₆-alkylpiperazine. Bevorzugt ver-
20 wendet man Ammoniak.

Die auf diesem Wege erhältlichen Amine der allgemeinen Formel (XII), insbesondere die primären Amine (XIIa) (hier steht Z in Formel (XII) für NH₂ und 1 für O), die durch Umsetzung der Oxirane mit Ammoniak erhältlich sind, können nach den oben beschriebenen Methoden weiter funktionalisiert werden.



Der zweite Weg zu aminofunktionalisierten Polyalkenen der Formel (XII) besteht in der Umsetzung der monoethylenisch ungesättigten Polyalkene im Sinne einer Ritter-Reaktion. Hierunter ist die Umsetzung von Olefinen mit HCN oder Nitrilen unter saurer Katalyse zu verstehen. Die Reaktion verläuft über die Formamid bzw. Acylderivate, die anschließend zu den primären Aminen der allgemeinen Formel (XIIa), worin R die oben angegebene Bedeutung besitzt, hydrolysiert werden können. Die Ritter-Reaktion ist beschrieben in Houben-Weyl E5, S. 103-1041 (1985) bzw. Houben-Weyl, XI/1 S. 994 f. (1957). Die Herstellung von Polyalkylenaminen via Ritter-Reaktion ist beispielsweise in der DE-OS 2061057 oder der EP-A 567 810 beschrieben, auf die hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

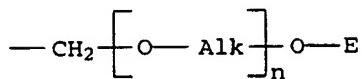
Eine weitere Klasse von Schmierstoff- und Kraftstoffadditiven sind Verbindungen der allgemeinen Formel (XIII)

45



20

(entsprechend den Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin X für

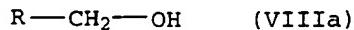


5

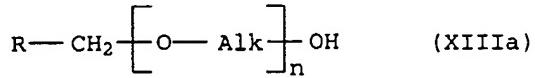
steht). Hierin weisen Alk, E und n die zuvor genannten Bedeutungen auf.

Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft derartige Verbindungen worin n Werte von 0 bis 10 annimmt. Eine andere betrifft Verbindungen, worin n mittlere Werte von 11 bis 50, vorzugsweise 15 bis 35 annimmt. In der letztgenannten Ausführungsform steht E vorzugsweise für Wasserstoff.

Ihre Herstellung erfolgt ähnlich wie die Herstellung der amiofunktionalisierten Derivate der allgemeinen Formel (VI) ausgehend von dem Hydroformylierungsprodukt der erfindungsgemäßen Polyolefine. Dieses wird anschließend unter Wasserstoffüberschuss zu dem entsprechenden Alkohol der allgemeinen Formel (VIIia) hydriert. Derartige Verfahren sind z.B. in der EP-A 277 345 beschrieben, auf die hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Die auf diesem Wege erhältlichen Alkohole der allgemeinen Formel (VIIia),

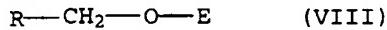


worin R die obengenannte Bedeutung besitzt, lassen sich nach bekannten Verfahren der organischen Chemie zu Verbindungen der allgemeinen Formel (XIIia),



30

worin R, Alk und n die obengenannte Bedeutung besitzen, alkoxylieren und/oder zu Verbindungen der allgemeinen Formel (XII) bzw. (VIII) verestern.



35



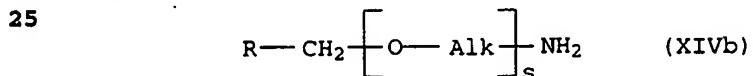
Die Addition von Alkylenoxiden an Alkohole in Gegenwart basischer Katalysatoren ist hinlänglich bekannt. Insbesondere Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid sowie deren Mischungen sind technisch von Bedeutung, doch sind auch Additionen von Verbindungen wie Cyclohexenoxid denkbar. Derartige Alkoxilierungsreaktionen können auch an den Rohprodukten einer Hydroformulierung durchgeführt werden, da bei der Hydroformulierung die Alkohole VIIia bereits in merklichem Umfang gebildet werden, und die Aldehyde R-CHO im Sinne einer Cannizarro-Reaktion in den Alkohol VIIia und

21

das Carbonsäure-Salz R-CO₂M, worin M für das Kation des üblicherweise verwendeten, basischen Alkoxilierungskatalysators steht, disproportionieren. Geeignete Kraftstoff- bzw. Schmierstoffadditive sind auch die Ester der Alkohole (VIIIA) sowie ihrer Alkoxylierungsprodukte (XIIIA). Geeignete Veresterungskomponenten sind Mono- und Dicarbonsäuren sowie ihre Anhydride oder Säurechloride, weiterhin Tri- und Tetracarbonsäuren. Geeignete Mono- oder Polycarbonsäuren umfassen Essigsäure, Propionsäure, Ethylhexansäure, Isononansäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Phthal-
10 säre, Terephthalsäure, Zitronensäure, Trimellithsäure, Trimesinsäure, Pyromellithsäure oder Butantetracarbonsäure.

Die Di- oder Polycarbonsäuren können teilweise oder vollständig verestert werden, vorzugsweise werden sie jedoch nur teilweise mit den Alkoholen der allgemeinen Formel (VIIIA) bzw. (XIIIA) verestert. Die freien Carbonsäurefunktionen können mit Ammoniak oder primären oder sekundären Aminen umgesetzt werden. Die hierbei erhältlichen Ammoniumsalze, Amide, Imide oder Aminosäuren weisen ebenfalls hervorragende Dispergiereigenschaften auf und sind somit als Kraftstoff- und Schmierstoffadditive ebenfalls geeignet.
20

Eng mit dieser Klasse verwandt sind die Amine der allgemeinen Formel (XIVb)

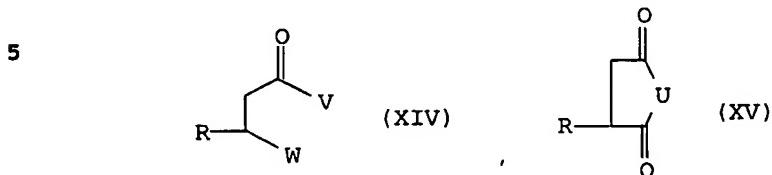


worin R die oben genannte Bedeutung besitzt, s für eine Zahl im Bereich von 1 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40, steht und Alk die oben genannte Bedeutung besitzt und vorzugsweise für 1,2-Ethylen oder 1,2-Propylen steht. Derartige Amine XIVb sind beispielsweise ausgehend von den Alkoholen VIIIA bzw. den Aldehyden R-CHO durch Alkoxylierung in Gegenwart basischer Katalysatoren, z. B. Alkalimetallhydroxiden wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, oder Erdalkalimetallociden wie Bariumoxid über die Alkoxilierungsprodukte der allgemeinen Formel R-CH₂-[O-Alk]_s-OH, worin R, Alk und s die oben genannten Bedeutungen besitzen, und nachfolgende Umsetzung mit Ammoniak/Wasserstoff in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren wie Raney-Nickel oder Raney-Cobalt unter erhöhtem Druck,
30 z. B. 100 bis 300 bar, und erhöhter Temperatur, z. B. 100 bis 300 °C, erhältlich.
40

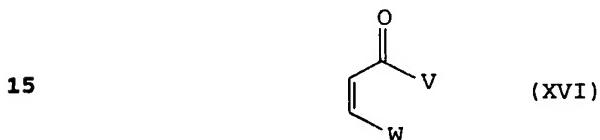
Eine dritte Klasse erfindungsgemäßer, funktionalisierter Polyolefine sind Verbindungen der allgemeinen Formel (XIV), worin R, V
45 und W die oben genannten Bedeutungen besitzen. Bevorzugt werden

22

Bernsteinsäure-Derivate der allgemeinen Formel (XV), worin U für Sauerstoff oder NR¹⁶ steht und R¹⁶ die obengenannten Bedeutungen besitzt. Besonders bevorzugt steht U für NR¹⁶.

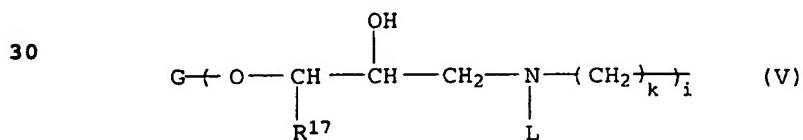


10 Derartige Verbindungen werden durch Umsetzung der monoethylenisch ungesättigten Polyalkene mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (XVI)



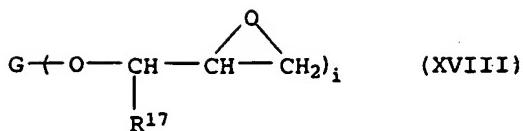
im Sinne einer Enreaktion, erhalten. Vorzugsweise handelt es sich bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (XVI) um Maleinsäure-
anhydrid, das nachträglich mit einem primären Amin der allgemei-
nen Formel H_2NR^{16} oder einem Alkohol funktionalisiert wird. Derartige Verfahren sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in
der DE-A 2702604 beschrieben.

25 Eine vierte Klasse erfindungsgemäßer funktionalisierter Polyolefine sind Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin i für eine Zahl von 2 bis 4 und X für eine Gruppe der allgemeinen Formel (V)



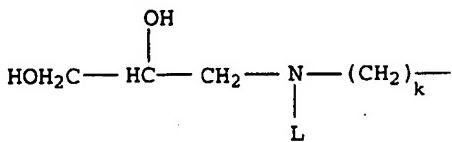
steht, worin G sich von einem di-, tri- oder tetravalenten organischen Rest ableitet, L und k die obengenannten Bedeutungen besitzen und R¹⁷ für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Aralkyl oder Heteroaryl, vorzugsweise jedoch für Wasserstoff, steht. Vorzugsweise steht L ebenfalls für Wasserstoff.

40 Derartige Verbindungen lassen sich durch Umsetzung der erfundungsgemäßen Amine der allgemeinen Formel (X) (s.o.) oder (XVII) (Formel (XVII) entspricht Formel (XII) mit $Z' = \text{NH}_m\text{L}_{2-m}$, worin L und m die obengenannten Bedeutungen besitzen) mit Glycidylethern der allgemeinen Formel (XVIII)



5

worin R^{17} , G und i die obengenannten Bedeutungen besitzen, nach bekannten Verfahren herstellen. Die Glycidylether (XVIII) leiten sich formal von zwei-, drei-, vier- oder höherwertigen aliphatischen Alkoholen, wie Glykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Mannit, Erythrit, Pentaerythrit, Arabit, Adonit, Xylit, Sorbit oder Mannit. In den Glycidylethern (XVIII) sind 2 bis 4 der OH-Gruppen der genannten Polyhydroxyverbindungen mit Glycidylgruppen verestert. In den bevorzugten Verbindungen 15 der allgemeinen Formel (I), worin X für eine Gruppe der allgemeinen Formel (V) steht, leitet sich die allgemeine Formel (V) von 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit, in denen alle OH-Gruppen mit Glycidylgruppen verestert sind, ab. Ebenfalls geeignet sind Verbindungen der allgemeine 20 Formel (I) mit $i = 1$, worin X für einen Rest



25

steht. Derartige Verbindungen werden durch Umsetzung von Glycidol mit den Aminen (X) bzw. (XVII) erhalten.

30 Die erfindungsgemäßen funktionalisierten Polyolefine der allgemeinen Formel (I) können ebenso wie die erfindungsgemäßen, nicht funktionalisierten Polyolefine als Kraftstoff- oder Schmierstofffadditive in üblicher Weise verwendet werden. Eine typische Kraftstoffzusammensetzung, wie z.B. ein Kraftstoff für Otto- und 35 Dieselmotoren, enthält die erfindungsgemäßen Polyolefine und/Oder die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in Mengen von 20 bis 5000 mg/kg Kraftstoff, vorzugsweise etwa 50 bis 1000 mg/kg Kraftstoff zudosiert. Die erfindungsgemäßen Additive können gegebenenfalls auch zusammen mit anderen Additiven zugesetzt werden. Sie 40 dienen insbesondere als Detergentien zur Reinhaltung des Kraftstoffeinlaßsystems. Derartige additivierte Kraftstoffe weisen hohe Reinigungseffekte, d.h. niedrige Ablagerungswerte an den Einlaßventilen auf.

45 Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Schmierstoffzusammensetzungen, welche wenigstens ein erfindungsgemäßes funktionalisiertes Polyolefin der allgemeinen Formel (I), gemäß obiger Defini-

24

tion, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren üblichen Schmierstoffzusätzen enthalten. Beispiele für übliche Zusätze sind Korrosionsinhibitoren, Verschleißschutzadditive, Viskositätsverbesserer, Detergentien, Antioxidantien, Antischaummittel, 5 Schmierfähigkeitsverbesserer und Stockpunktsverbesserer. Die erfundungsgemäßen Verbindungen sind üblicherweise in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise etwa 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht in der Schmierstoffzusammensetzung enthalten. Beispiele für erfundungsgemäß hergestellte Schmierstoffe umfassen 10 Öle und Fette für Kraftfahrzeuge und industriell eingesetzte Antriebsaggregate, insbesondere Motorenöle, Getriebeöle und Turbinenöle.

Die im folgenden angegebenen Beispiele sollen die Erfindung ver-
15 deutlichen ohne sie jedoch einzuschränken.

Beispiele

Analytik

20 Die Bestimmung des zahlenmittleren Molekulargewichts \bar{M}_N der Ausgangsmaterialien erfolgte durch kombinierte Gaschromatographie-Massenspektrometrie nach bekannten Verfahren. Alternativ wurden die Molmassen der Umsetzungsprodukte mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt: Die Diskriminierung nach Molmassen erfolgte an 5 nacheinander geschalteten Mixed-B-Säulen ($l = 300 \text{ mm}$, $d = 7,5 \text{ mm}$ beschickt mit PL-Gel) der Fa. Polymer Laboratories. Als mobile Phase diente Tetrahydrofuran. Die Detektion erfolgte über den Berechnungsindex mit einem RI-Detektor 410 der 25 Fa. Waters. Zur Kalibrierung wurden käufliche Polyisobuten-Stan-
dards verwendet. Die Chromatographie wurde bei $T = 35^\circ\text{C}$ und einer Fließgeschwindigkeit von 1,2 ml/min durchgeführt.

Die Dimere wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) und 35 mittels Gaschromatographie (Auswertung der Peak-Integrale) nach bekannten Verfahren hinsichtlich ihrer Molekulargewichtsverteilung charakterisiert.

Für die Berechnung wurden folgende Formeln zugrunde gelegt:

40

$$\bar{M}_N = \frac{\sum c_i}{\sum \frac{c_i}{M_i}} \quad \bar{M}_W = \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i}$$

45

25

Hierin steht M_i für das Molekulargewicht der einzelnen Polymer-spezies i und c_i für die aus den Chromatogrammen erhältlichen Gewichtsteile der Polymerspezies i in dem Polymer- bzw. Oligomer-gemisch.

5

Der Anteil der Vinylidendoppelbindungen in den Ausgangs oligomeren wurde mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie (100,7 MHz) anhand der charakteristischen Signale bei 114,4 und 143,6 \pm 0,4 ppm (vgl. US 5,286,823) bestimmt.

10

Bestimmung von Funktionalisierungsausbeuten und Aminzahlen

Die Funktionalisierungsausbeute der Hydroformylierung wurde durch präparative Flüssigchromatographie ermittelt. Hierzu wurden 20 g einer Probe des Hydroformylierungsansatzes (s.u.) bei 230°C/2 mbar vom Lösungsmittel befreit, gewogen, in 20 ml Heptan aufgenommen und auf eine Kieselgelsäule ($l = 1 \text{ m}$, $d = 40 \text{ mm}$), deren freies Volumen mit n-Heptan gefüllt ist, aufgebracht. Man eluiert mit 2 l Heptan innerhalb 2 bis 3 Stunden, befreit das Eluat bei 20 230°C/2 mbar vom Lösungsmittel und wiegt zurück. Aus Rückwaage R und Einwaage E wird die Funktionalisierungsausbeute F berechnet: $F = 100 (E - R)/E$.

Die Aminzahlen wurden wie folgt bestimmt. Zuerst erfolgt eine Bestimmung der Gesamtaminzahl durch potentiometrische Titration mit Trifluormethansulfonsäure in Eisessig. Primäres Amin wurde durch Umsetzung mit einer 25 gew.-%igen Lösung von Acetylaceton in Pyridin derivatisiert und der Gehalt an primärem Amin durch Rücktitration mit Natriummethylatlösung bestimmt. Zur Bestimmung des tertiären Amins wurde das primäre und sekundäre Amin acetyliert und anschließend verbliebenes tertiäres Amin durch potentiometrische Titration mit Trifluormethansulfonsäure in Eisessig bestimmt. Der Gehalt an sekundärem Amin wurde durch Abzug von primärem und sekundärem Amin von der Gesamtaminzahl errechnet. 35 Die Bestimmung von OH-Zahl, Esterzahl, Carbonylzah und Säurezahl erfolgte nach bekannten Methoden.

Die Prüfung der erfindungsgemäßen funktionalisierten Polyolefine auf ihre Eignung als Kraftstoffadditive geschieht mit Hilfe von Motortests, die in Prüfstandversuchen mit einem 1,2 l Opel Kadett-Motor gemäß CEC-F-04-A-87 durchgeführt werden. Als Kraftstoff dient Eurosuper gemäß DIN 51607 zusammen mit Referenzöl L293.

Ausgangsmaterialien

Das verwendete Oligobuten-1-Destillat stammte aus der Polymerisation von Buten-1 via Zirkonocen-Katalyse:

5 Triisobutylalumininoxan wurde nach der Vorschrift in EP-A 575 356 hergestellt. 3,5 g einer Lösung von Isobutylalumininoxan in Heptan (3 Gew.-% bezogen auf Al; 3,89 mmol Al), 0,27 g Trimethylaluminium und 18 g 1-Buten wurden sukzessive in einem Reaktionsgefäß unter Inertgas vorgelegt und mit festem Biscyclopentadienylzirkon(IV)chlorid (0,32 g) versetzt. Man erwärme 22 h auf 50°C und gab dann 10%ige Salzsäure unter Eiskühlung zu. Die organische Phase wurde abgetrennt und zur Entfernung des Lösungsmittels fraktioniert destilliert. Das Oligomer wies laut GC-MS ein zahlenmittleres Molekulargewicht \bar{M}_N von 286 und eine Dispersizität 15 \bar{M}_w/\bar{M}_N von 1,07 auf (34,2 Gew.-% Tetramer, 26,5 Gew.-% Pentamer, 17,1 Gew.-% Hexamer, 11,1 Gew.-% Heptamer, 6,2 Gew.-% Octamer, 3,5 Gew.-% Nonamer, 1,4 Gew.-% Decamer).

Das verwendete Destillat der Propenoligomerisierung wurde analog 20 dem 1-Buten-Oligomer gewonnen. Das zahlenmittlere Molekulargewicht nach GC-MS lag bei \bar{M}_N = 290, die Dispersizität \bar{M}_w/\bar{M}_N lag bei 1,02 (0,2 Gew.-% Pentamer, 45 Gew.-% Hexamer, 31 Gew.-% Heptamer, 14,4 Gew.-% Octamer, 6% Nonamer, 2,7 Gew.-% Decamer, 0,7 Gew.-% Undecamer).

25 Bei dem verwendeten Isobuten-Oligomeren handelt es sich um das Destillat der Herstellung von Polyisobuten aus Isobuten unter BF_3 -Katalyse gemäß Beispiel 2 der US-A 5 286 823. Das Oligomer wies laut GC-MS ein zahlenmittleres Molekulargewicht \bar{M}_N von 202 und 30 eine Dispersizität \bar{M}_w/\bar{M}_N von 1,05 auf (47,3 Gew.-% Trimer, 31,7 Gew.-% Tetramer, 14,5 Gew.-% Pentamer, 5,1 Gew.-% Hexamer, 1,4 Gew.-% Heptamer).

Herstellung der Dimere

35 500 g Oligobuten-1-Destillat wurden mit 300 g n-Hexan verdünnt und durch Behandlung mit Molekularsieb 3 Å auf ein 1 ppm Wasser abgereichert. Diese Lösung wurde in einem 1 l-Doppelmantelkolben mit 3,7 g 2-Butanol versetzt und auf -30°C abgekühlt. In diese 40 Lösung leitete man innerhalb 30 min bei -30°C 3,4 g Bortrifluorid und behielt diese Temperatur weitere 30 min bei. Anschließend erwärme man auf 20°C, gab 250 g vollentsalztes Wasser zu und beließ die Lösung weitere 15 min. Dann wurde das Wasser abgetrennt und mit insgesamt 500 g vollentsalztem Wasser nachgewaschen, und die 45 organische Phase destilliert. Bei einer Sumpftemperatur von 230°C und einem Druck von 2 mbar blieben 395 g des gewünschten Polyole-

27

fins im Destillationsrückstand. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 2

5

Das Destillat der Propenoligomerisierung (s.o.) wurde analog Beispiel 1 umgesetzt. Im Destillationsrückstand verblieben 380 g Polyolefin. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

10 Beispiel 3

Oligomeres Isobuten (s.o.) wurde analog Beispiel 1 umgesetzt. Im Destillationsrückstand verblieben 310 g Polyisobuten. Die Eigenschaften des Polyisobutens sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

15

Tabelle 1

	Bsp 1		Bsp 2		Bsp 3	
	Edukt	Produkt	Edukt	Produkt	Edukt	Produkt
20	\bar{M}_N [Dalton]	286	565	290	560	202
	M_w/M_N	1,07 ³⁾	1,07 ²⁾ /1,04 ³⁾	1,02 ³⁾	1,05 ²⁾ /1,02 ³⁾	1,05 ³⁾
25	Vinylidenden ¹⁾ [%]	99	-	99	-	65
	Bromzahl	-	28	-	29	-
30	Ausbeute [%]	-	79	-	76	-
						62

¹⁾ Anteil an Vinylidendoppelbindungen, nach ¹³C-NMR

²⁾ Bestimmung mittels GPC (s.o.)

³⁾ Bestimmt mittels GC (s.o.)

Herstellung der funktionalisierten Polyolefine

Beispiel 4

35

395 g Polybuten aus Beispiel 1, 100 g Dodecan und 5 g Cobaltoctacarbonyl werden in einem Autoklaven bei 280 bar CO/H₂ (1:1) 5 h auf 185°C erhitzt. Anschließend kühlte man auf Raumtemperatur ab, entfernt den Katalysator mit 400 ml 10%iger wäßriger Essigsäure und wäscht anschließend neutral.

Das erhaltene Oxoprodukt wird zusammen mit 0,1 l Ammoniak sowie 300 g Ethanol und 100 g Raney-Cobalt in einem Autoklaven bei 200 bar Wasserstoff bei 180°C 5 h hydriert (reduktive Aminierung).

45 Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert den Katalysator ab, verdampft über flüssiges Ammoniak und trennt

28

das Lösungsmittel destillativ ab. Es verbleiben 333 g des Amin-funktionalisierten Polybutens in 417 g Rückstand.

Die Funktionalisierungsausbeute der Hydroformylierung lag bei
5 85%, die Konvertierung des Oxoprodukts zu Aminen bei 94%. Die
Aminzahl des funktionalisierten Polybutens lag bei 51. Der Anteil
an primärem Amin betrug 35 Gew.-%, an sekundärem Amin 52 Gew.-%
und an tertiärem Amin 13 Gew.-%. Die Ergebnisse der motorischen
Prüfung sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

10

Beispiel 5

380 g Destillationsrückstand aus Beispiel 3 wurden in Gegenwart
von 6 g Cobaltoctacarbonyl analog Beispiel 4 hydroformyliert und
15 anschließend reduktiv aminiert.

Die Funktionalisierungsausbeute der Hydroformylierung lag bei
86%, die Konvertierung des Oxoprodukts zu den Aminen bei 95%. Die
Aminzahl des funktionalisierten Polypropens lag bei 72. Der
20 Anteil an primärem Amin betrug 33 Gew.-%, an sekundärem Amin
51 Gew.-% und an tertiärem Amin 16 Gew.-%. Die Ergebnisse der
motorischen Prüfung sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

25

Beispiel 6

310 g Destillationsrückstand aus Beispiel 3 wurden in 62 g Dodecan gelöst und analog Beispiel 5 hydroformyliert. Anschließend führte man eine Nachhydrierung in Gegenwart von Raney-Nickel bei einem Wasserstoffdruck von 190 bar und einer Temperatur von 190 °C
30 durch. Die Funktionalisierungsausbeute der Hydroformylierung/Hydrierung lag bei 82%, die CO-Zahl < 0,5 und die OH-Zahl bei 111. Die erhaltene Lösung des hydrierten Produktes wurde mit 51 g Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von 0,4 g Tetraisopropylorthotitanat zuerst 2 h bei 220°C und Normaldruck und anschließend 2 h
35 bei 220°C (Badtemperatur) und 2 mbar Druck umgesetzt, wobei überschüssiges Dodecan abdestilliert wurde. Nach Fällung des Titanats mit Wasser und Filtration wurde restliches Dodecan bei 230°C und 2 mbar abdestilliert. Man erhielt 371 g Veresterungsprodukt. Der Ester hatte eine Esterzahl von 96 und eine Säurezahl < 1.

40

Beispiel 7

380 g Destillationsrückstand aus Beispiel 3 wurden in Gegenwart von 6 g Cobaltoctacarbonyl ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) in 100 g Dodecan gemäß Beispiel 4 hydroformuliert. Der Gehalt an Wirksubstanz lag bei 65 %

29

(Mischung aus Alkohol, Formiat des Alkohols, Aldehyd und etwas Carbonsäure).

Das hydroformulierte Gemisch wurde mit 3,8 g KOH versetzt und anschließend auf 130 °C erwärmt. Dann destillierte man im Vakuum etwa 50 g eines Dodekan/Wasser-Gemisches ab. Anschließend wurden 1160 g 1,2-Propenoxid aufgedrückt. Nach etwa 6 h war der Druck im Reaktionsgefäß auf etwa 2 bar abgefallen. Man kühlte auf 80 °C, entspannte und entfernte flüchtige Bestandteile durch dreimaliges Evakuieren und Belüften mit Stickstoff. Anschließend gab man 10 g sauren Ionenaustauscher zu, rührte 30 min und filtrierte über einen Filter mit einer Porenweite von 0,2 µm.

Die OH-Zahl des so erhaltenen Polyethers lag bei 32, das zahlenmittlere Molekulargewicht \bar{M}_N (GPC) bei 1730 und die Dispersizität \bar{M}_W/\bar{M}_N bei 1,22.

Beispiel 8

- Der Polyether aus Beispiel 7 wurde gemäß Beispiel 4 einer Umsetzung mit Wasserstoff/Ammoniak in Gegenwart von Raney-Cobalt unterworfen (reduktive Aminierung). Die Aminzahl des Reaktionsprodukts lag bei 28.
- Die Ergebnisse der motorischen Prüfung sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2: Motorische Prüfung

	Additiv		Ablagerung mg
	Bsp.	ppm	
	-	-	327
	4	200	9
	5	200	11
30	6	300	59
	7	300	47
35	8	300	28

40

45

Patentansprüche

1. Polyolefin, erhalten durch katalytische Dimerisation von
5 wenigstens einfach ungesättigten Olefin-Oligomeren, wobei das Polyolefin ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 400 bis 1500 Dalton und eine Dispersizität $M_w/M_n < 1,2$ aufweist und wenigstens einfach ethylenisch ungesättigt ist.
- 10 2. Polyolefin nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Olefin-Oligomere Homo- oder Cooligomere von C₃-C₆-Olefinen, ausgewählt unter Propen, 1-Buten, i-Buten, 1-Penten, 2-Methylbuten, 1-Hexen, 2-Methylpenten, 3-Methylpenten oder 4-Methylpenten gegebenenfalls in Kombination mit Ethylen
15 sind.
3. Polyolefin nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Olefin-Oligomere ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 200 bis 400 Dalton aufweisen.
20
4. Polyolefin nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens 50% der Olefin-Oligomere eine terminale Doppelbindung aufweisen.
- 25 5. Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man einfach ungesättigte Olefin-Oligomere mit einer Dispersizität $M_w/M_n < 1,4$ in Gegenwart eines sauren Katalysators dimerisiert und den Katalysator nach Beendigung der Reaktion abtrennt.
30
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem sauren Katalysator um BF₃ und/oder einen Komplex des BF₃ mit einer sauerstoffhaltigen Verbindung handelt.
- 35 7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der sauerstoffhaltigen Verbindung um einen C₁-C₈-Alkohol handelt.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Dimerisierung bei Temperaturen im Bereich von 0 bis -100°C durchgeführt wird.
40

31

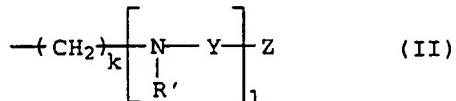
9. Funktionalisierte Polyolefine, erhältlich durch Funktionalisierung eines Polyolefins nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das funktionalisierte Polyolefin folgende allgemeine Formel (I) besitzt:

5



worin

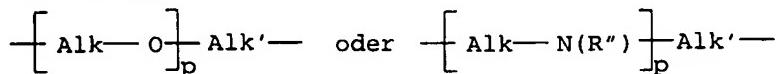
- R für den Polyolefinrest steht, i für eine ganze Zahl von 1 bis 4 und wenn i = 1,
10 X für eine funktionelle Gruppe der allgemeinen Formel (II)



15

steht, worin

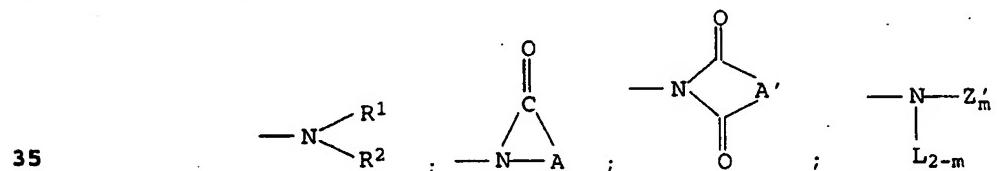
- k und l unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten,
R' für Wasserstoff, Alkyl, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder eine Gruppe -Y-Z steht,
20 -Y- eine Gruppe



25

bedeutet, worin

- Alk und Alk' gleich oder verschieden sind und für C₂-C₄-Alkylen stehen,
p für eine ganze Zahl von 0 bis 10 und
R'' für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl steht, und
30 Z ausgewählt ist unter



35

worin

- R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Hydroxyalkyl, Aryl oder Aralkyl steht und sofern l = 0 auch für R und -CH₂-R stehen kann, wobei R die oben angegebene Bedeutung besitzt, oder R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom, ausgewählt unter Sauerstoff und Stickstoff, enthält,
40
45

32

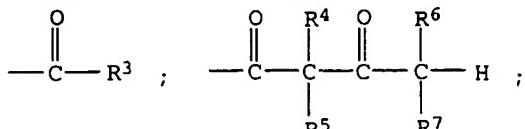
A für C₃-C₅-Alkylen steht, das gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, oder Heteroaralkyl substituiert ist,

5 A' für C₂-C₄-Alkylen, C₂-C₄-Alkenylen, die beide gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl oder Heteroaralkyl substituiert sind, oder o-Arylen steht,

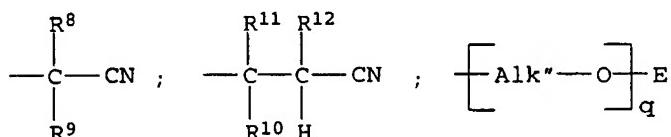
m gleich 1 oder 2 ist,

10 L für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Heteroaryl oder Heteroaralkyl steht, und

Z' ausgewählt ist unter



15



20

worin

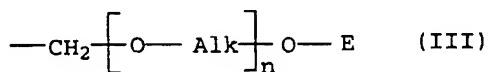
R³-R¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl,

Aryl, Heteroaryl, Aralkyl oder Heteroaralkyl stehen,

25 q für eine Zahl von 1 bis 50 steht und Alk'' für C₂-C₄-Alkylen, das gegebenenfalls hydroxysubstituiert ist, und E für Wasserstoff oder ein Esteräquivalent einer aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäure steht;

30

oder X für eine funktionelle Gruppe der allgemeinen Formel (III)



35

steht, worin

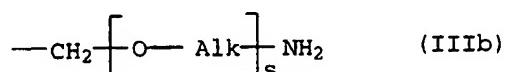
n eine ganze Zahl von 0 bis 50 ist,

Alk eine C₂-C₄-Alkyleneinheit bedeutet und

E eine der obengenannten Bedeutungen besitzt;

40

oder X für eine funktionelle Gruppe der allgemeinen Formel (IIIB)



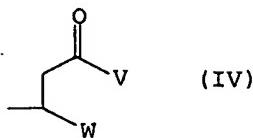
45

steht, worin s für eine Zahl im Bereich von 1 bis 50 steht und Alk die zuvor genannte Bedeutung aufweist

33

oder X für eine funktionelle Gruppe der allgemeinen Formel (IV)

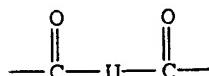
5



steht, worin

- V für Alkyl, Aryl, Aralkyl, -O-R¹³ oder -NR¹⁴R¹⁵ steht und
10 R¹³ bis R¹⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, das gegebenenfalls auch durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen ist und/oder auch NH₂- oder OH-Gruppen aufweisen kann, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Heteroaryl oder Heteroaralkyl bedeuten können,
15 W für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Heteroaryl oder Heteroaralkyl, Alkylcarbonyl, Alkyloxycarbonyl, oder Alkylaminocarbonyl stehen kann oder V und W gemeinsam mit der Carbonylfunktion an V eine Gruppe

20



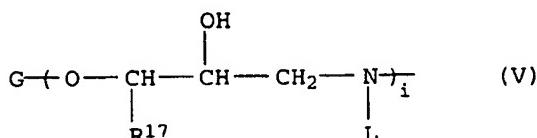
bilden, worin

- 25 U für Sauerstoff oder NR¹⁶ steht, wobei R¹⁶ die für R¹³-R¹⁵ angegebenen Bedeutungen aufweisen kann;

oder wenn i für eine Zahl von 2 bis 4 steht X für eine Gruppe der allgemeinen Formel (V)

30

35



steht, worin G sich von einem di-, tri- oder tetravalenten aliphatischen Rest ableitet, L die obengenannte Bedeutung besitzt und R¹⁷ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht.

40

10. Funktionalisierte Polyolefine gemäß Anspruch 9 der allgemeinen Formel (VI)

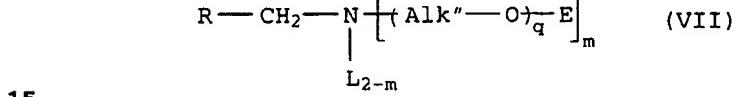


45

34

worin R die in Anspruch 9 angegebene Bedeutung besitzt und Ra und Rb unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, das gegebenenfalls durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Amino-gruppen oder Sauerstoffatome unterbrochen ist, Cycloalkyl,
 5 das gegebenenfalls auch Heteroatome im Ring aufweisen kann, Aryl, Aralkyl, Heteroaryl oder Heteroaralkyl stehen können oder für CH₂-R steht.

11. Funktionalisierte Polyolefine gemäß Anspruch 9 der allgemeinen Formel (VII)

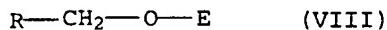


15

worin R, L, E, m und q die zuvor genannten Bedeutungen besitzen und Alk'' für 1,2-Ethylen, 1,2- bzw. 2,3-Propylen oder 1,2- bzw. 3,4-Butylen steht.

20

12. Funktionalisierte Polyolefine gemäß Anspruch 9 der allgemeinen Formel (VIII),



25

worin R und E die in Anspruch 9 angegebenen Bedeutungen besitzen.

30

13. Funktionalisierte Polyolefine gemäß Anspruch 9 der allgemeinen Formel XIV

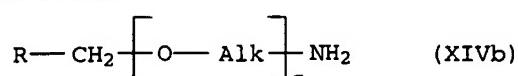


35

worin R, Alk und E die in Anspruch 9 angegebenen Bedeutungen besitzen und n für eine Zahl von 11 bis 50 steht.

40

14. Funktionalisierte Polyolefine gemäß Anspruch 9 der allgemeinen Formel XIVb



45

worin R und Alk die in Anspruch 9 angegebenen Bedeutungen besitzen und s für eine Zahl im Bereich von 10 bis 40 steht.

15. Verwendung eines Polyolefins nach einem der Ansprüche 1 bis 4 und/oder eines funktionalisierten Polyolefins nach einem der Ansprüche 9 bis 14 als Kraft- oder Schmierstoffadditive.

35

16. Additivgemisch für Kraft- oder Schmierstoffe, enthaltend wenigstens eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 und/oder 9 bis 14, gegebenenfalls in Kombination mit üblichen Kraft- oder Schmierstoffadditiven.

5

17. Schmierstoffzusammensetzung, umfassend in einem herkömmlichen flüssigen oder pastösen Schmierstoff wenigstens eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 und/oder 9 bis 14 in einer Gesamtmenge von etwa 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das
10 Gesamtgewicht der Zusammensetzung, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren Schmierstoffadditiven.

18. Kraftstoffzusammensetzung, umfassend in einem herkömmlichen Kraftstoff wenigstens eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 und/oder 9 bis 14 in einer Gesamtkonzentration von etwa 20 bis 5000 mg/kg Kraftstoff, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren üblichen Kraftstoffadditiven.
15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/06068

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F8/30 C10L1/22 C10M133/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F C10L C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 43 30 971 A (BASF AG) 16 March 1995 see page 2, line 50 - line 58; claims 1-10 ---	1-18
Y	EP 0 490 454 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 17 June 1992 cited in the application see claims 1-14 ---	1-18
Y	US 5 097 087 A (J. R. SANDERSON) 17 March 1992 see column 2, line 59 - column 3, line 29; claims 1-21 ---	1-18
Y	US 3 907 922 A (W. J. HEILMAN) 23 September 1975 see column 4, line 31 - column 6, line 33; claims 1-7 ---	1-18
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"S" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

15 April 1998

29/04/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/06068

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 961 903 A (MONSANTO CHEMICAL COMPANY) 24 June 1964 see claims 1-22 ---	1
A	DE 43 13 088 A (BASF AG) 27 October 1994 cited in the application see claims 1-9 ---	1
A	US 5 286 823 A (H. P. RATH) 15 February 1994 cited in the application see claim 1 -----	1

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/06068

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4330971 A	16-03-95	AT 156844 T AU 7694494 A BR 9407488 A CA 2171428 A DE 59403749 D WO 9507944 A EP 0719290 A FI 961147 A HU 74108 A JP 9502475 T NO 961013 A PL 313415 A	15-08-97 03-04-95 25-06-96 23-03-95 18-09-97 23-03-95 03-07-96 12-03-96 28-11-96 11-03-97 13-03-96 24-06-96
EP 490454 A	17-06-92	AU 641067 B AU 8961191 A CA 2057273 A CN 1062369 A,B DE 69100623 D DE 69100623 T ES 2060289 T HU 214009 B JP 4290866 A SG 144494 G RU 2042665 C	09-09-93 18-06-92 13-06-92 01-07-92 16-12-93 10-03-94 16-11-94 29-12-97 15-10-92 28-04-95 27-08-95
US 5097087 A	17-03-92	EP 0552527 A	28-07-93
US 3907922 A	23-09-75	US 3876720 A US 3957664 A	08-04-75 18-05-76
GB 961903 A		NONE	
DE 4313088 A	27-10-94	AT 145002 T AU 676310 B AU 6566894 A BR 9406507 A CA 2156745 A DE 59401004 D WO 9424231 A EP 0695338 A	15-11-96 06-03-97 08-11-94 09-01-96 27-10-94 12-12-96 27-10-94 07-02-96

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l. Appl. No.

PCT/EP 97/06068

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4313088 A		ES 2094058 T FI 954963 A HU 73317 A JP 8508777 T NO 954209 A NZ 265267 A PL 311227 A	01-01-97 18-10-95 29-07-96 17-09-96 20-10-95 20-12-96 05-02-96
US 5286823 A	15-02-94	EP 0628575 A BE 1006694 A US 5408018 A AT 142232 T DE 59303667 D ES 2093318 T	14-12-94 22-11-94 18-04-95 15-09-96 10-10-96 16-12-96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/06068

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F8/30 C10L1/22 C10M133/52

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08F C10L C10M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Tade	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 43 30 971 A (BASF AG) 16.März 1995 siehe Seite 2, Zeile 50 - Zeile 58: Ansprüche 1-10 ---	1-18
Y	EP 0 490 454 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 17.Juni 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-14 ---	1-18
Y	US 5 097 087 A (J. R. SANDERSON) 17.März 1992 siehe Spalte 2, Zeile 59 - Spalte 3, Zeile 29; Ansprüche 1-21 ---	1-18
Y	US 3.907 922 A (W. J. HEILMAN) 23.September 1975 siehe Spalte 4, Zeile 31 - Spalte 6, Zeile 33; Ansprüche 1-7 ---	1-18
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,

aber nicht als besonderes bedeutam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen

Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgedrückt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15.April 1998

29/04/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Permentier, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intell. „jonales Aktenzeichen“

PCT/EP 97/06068

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 961 903 A (MONSANTO CHEMICAL COMPANY) 24.Juni 1964 siehe Ansprüche 1-22 ----	1
A	DE 43 13 088 A (BASF AG) 27.Oktober 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-9 ----	1
A	US 5 286 823 A (H. P. RATH) 15.Februar 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 -----	1

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06068

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
DE 4330971 A	16-03-95	AT	156844	T	15-08-97
		AU	7694494	A	03-04-95
		BR	9407488	A	25-06-96
		CA	2171428	A	23-03-95
		DE	59403749	D	18-09-97
		WO	9507944	A	23-03-95
		EP	0719290	A	03-07-96
		FI	961147	A	12-03-96
		HU	74108	A	28-11-96
		JP	9502475	T	11-03-97
		NO	961013	A	13-03-96
		PL	313415	A	24-06-96
EP 490454 A	17-06-92	AU	641067	B	09-09-93
		AU	8961191	A	18-06-92
		CA	2057273	A	13-06-92
		CN	1062369	A, B	01-07-92
		DE	69100623	D	16-12-93
		DE	69100623	T	10-03-94
		ES	2060289	T	16-11-94
		HU	214009	B	29-12-97
		JP	4290866	A	15-10-92
		SG	144494	G	28-04-95
		RU	2042665	C	27-08-95
US 5097087 A	17-03-92	EP	0552527	A	28-07-93
US 3907922 A	23-09-75	US	3876720	A	08-04-75
		US	3957664	A	18-05-76
GB 961903 A		KEINE			
DE 4313088 A	27-10-94	AT	145002	T	15-11-96
		AU	676310	B	06-03-97
		AU	6566894	A	08-11-94
		BR	9406507	A	09-01-96
		CA	2156745	A	27-10-94
		DE	59401004	D	12-12-96
		WO	9424231	A	27-10-94
		EP	0695338	A	07-02-96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06068

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4313088 A		ES 2094058 T		01-01-97
		FI 954963 A		18-10-95
		HU 73317 A		29-07-96
		JP 8508777 T		17-09-96
		NO 954209 A		20-10-95
		NZ 265267 A		20-12-96
		PL 311227 A		05-02-96
-----	-----	-----	-----	-----
US 5286823 A	15-02-94	EP 0628575 A		14-12-94
		BE 1006694 A		22-11-94
		US 5408018 A		18-04-95
		AT 142232 T		15-09-96
		DE 59303667 D		10-10-96
		ES 2093318 T		16-12-96
-----	-----	-----	-----	-----

THIS PAGE BLANK (USPTO)